



IN THE UNITED STATES PATENT OFFICE

Applicants : DR. HEINRICH LIEVER,
DR. HANS-JURGEN KLISCHAT and
HOLGER WIRSING

Group : 1755

Serial No. : 10/083,989

Attorney
Docket No. : M 5329 US

Filed : February 26, 2002

For : REFRACTORY SHAPED BODY WITH
INCREASED ALKALI RESISTANCE

Assistant Commissioner for
Patents
Washington, D. C. 20231

Sir:

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119


The priority of the above-captioned application is hereby
claimed under the provisions of 35 USC 119; said application
corresponds to:

German Patent Application No. 101 09 267.9 filed February
26, 2001.

A certified copy of the aforesaid foreign application is
enclosed herewith for filing.

Respectfully submitted,
ATTORNEY FOR APPLICANTS

By


PERRY HEITELBAUM
Registration No. 25,095
(718) 643-0400

Dated: Brooklyn, New York
June 18, 2002



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 101 09 267.9

Anmeldetag: 26. Februar 2001

Anmelder/Inhaber: Refratechnik Holding GmbH, Ismaning/DE

Erstanmelder: REFRATECHNIK Holding GmbH & Co KG, Ismaning/DE

Bezeichnung: Feuerfester Formkörper mit erhöhter Alkalibeständigkeit

IPC: C 04 B 35/101

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 04. April 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Agurks

**Feuerfester Formkörper mit
erhöhter Alkalibeständigkeit**

Die Erfindung betrifft einen feuerfesten Versatz und ein Verfahren zu seiner Herstellung.

Feuerfeste Werkstoffe, die bei der Auskleidung von Ofengefäßen und Ofenräumen verwendet werden, unterliegen häufig einer hohen chemisch-korrosiven Belastung durch Alkalisalze einer komplexen Zusammensetzung. Diese chemisch-korrosive Belastung herrscht insbesondere in einem Temperaturintervall von 700 bis 1300 °C.

Die Herkunft der Salze ist dabei komplex. So setzen sowohl das Brenngut als auch die Brennstoffe oft Alkalien frei. Diese Alkalien bilden bekanntermaßen dünnflüssige Salze im entsprechenden Temperaturintervall und sind in den meisten feuerfesten bzw. keramischen Systemen als Fließmittel, d.h. Schmelzpunktniedriger wirksam.

In der Zementindustrie beispielsweise stammen die Alkalien zu einem Teil aus den - insbesondere tonhaltigen - Rohstoffen. Immer ist die Alkalienbelastung durch die heute verwendeten Brennstoffe erheblich gestiegen. Insbesondere wurde beim Brennen von Zementklinkers in Drehrohröfen ein Wechsel des Brennstoffs von relativ sauberem Erdgas und Öl auf minderwertigere Kohlen sowie Abfallbrennstoffe wie Gummireifen, Altöle, Kunststoffe und Lösungsmittel vollzogen. Diese Brennstoffe haben den Vorteil, daß sie bei einem ausreichenden Energiegehalt günstig sind und zudem bei den in den Drehrohröfen herrschenden Temperaturen diese Reststoffe gleichzeitig thermisch entsorgt werden. Der chemisch-korrosive Verschleiß durch volatile Stoffe, wie komplexe Alkalisalze, die beim Verbrennen entweichen bzw. gebildet werden hat sich jedoch drastisch erhöht. Diese chemisch-korrosi-

ven, komplexen Salze bestehen im wesentlichen aus: K^+ , Na^+ , O^{2-} , SO_3^{2-} , Cl^- , OH^- , F^- , S^{2-} . Je nach molarem Verhältnis bestehen die entstehenden chemischen korrosiven Salze im wesentlichen aus den Einzelkomponenten: K_2SO_4 , Na_2SO_4 , Na_2O , K_2O , $NaOH$, KOH , KCl , $NaCl$. Einen weiteren Einfluß auf die Zusammensetzung dieser Salze hat der Sauerstoffpartialdruck sowie das molare Verhältnis von Alkalioxiden zu SO_3 . Bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck beispielsweise liegen Sulfide, bei hohem die entsprechenden Sulfate vor. Bei einem molaren Verhältnis von Alkalioxid zu SO_3 von unter 1 tritt neben Alkalisulfat Alkalioxid auf, bei einem molaren Verhältnis von über 1 neben Alkalisulfat auch SO_2/SO_3 .

Der Temperaturbereich von 700 bis 1300 °C ist deshalb besonders kritisch, da sich die Alkalisalze, die oberhalb von 1300 °C üblicherweise flüchtig sind, in dem angegebenen Temperaturintervall auf der feuerfesten Auskleidung niederschlagen und diese dort infiltrieren und korrodieren. Unter der Wirkung des Temperaturgradienten erfolgt diese Infiltration und Korrosion sehr tiefgründig, in vielen Fällen sogar bis zum metallischen Ofenmantel. Besonders stark belastet ist deshalb beispielsweise bei einem Drehrohrofen der Ofenabschnitt bzw. die feuerfeste Auskleidung des Ofenabschnitts, in dem Temperaturen von 700 bis 1300 °C bestehen. Die Korrosionsvorgänge sind zum einen die Infiltration, wobei durch die Infiltration durch die Alkalisalze die Auskleidung verdichtet und versprödet wird und zudem eine Auflockerung der Bindung durch den Kristallisationsdruck herbeigeführt wird. Hieraus resultiert ein vorzeitiger Verschleiß durch Heißabrieb und Abplatzungen. Ferner wird durch die Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit in Verbindung mit den zuvor beschriebenen Verschleißmechanismen eine schädliche Überhitzung des metallischen Ofenmantels möglich.

Zudem findet eine chemische Korrosion statt, bei der die Infiltrate mit den primären Phasen der feuerfesten Auskleidung unter Neubildung sekundärer Phasen mit niedrigerem Schmelzpunkt, insbesondere Schmelzpunkten unter dem eigentlichen Anwendungsschmelzpunkt, reagieren. Ferner können Volumenexpansionen

beobachtet werden. Insgesamt findet der Verschleiß durch chemische Korrosion dann durch Abschmelzen, Heißabrieb und ebenfalls Abplatzungen statt.

Es ist bekannt, in den Sicherheits- und Vorwärmzonen von Drehöfen der Zementindustrie feuerfeste Formkörper mit Al_2O_3 -Gehalten von 40 bis 60 Gew.-% einzusetzen.

Für die Herstellung von tonerdereichen Steinen, wie sie insbesondere in dem angegebenen Bereich von Zementdrehrohröfen verwendet werden, können sowohl natürliche als auch synthetisch erzeugte Rohstoffe eingesetzt werden, das sind insbesondere natürliche Rohstoffe aus der Sillimanit-Gruppe, Bauxit und feuerfester Ton. Als synthetische Rohstoffe kommen Sintermullit, Schmelzmullit, kalzinierte Tonerde, Sinterkorund und Schmelzkorund in Frage. Bisher wurden bereits viele Versuche unternommen, die Alkalibeständigkeit von feuerfesten Erzeugnissen aus dem System Al_2O_3 - SiO_2 insbesondere im Zementbereich zu verbessern.

Die DE 36 33 816 betrifft eine feuerfeste Zusammensetzung zur Herstellung von feuerfesten Steinen, die hohe Widerstandsfähigkeit gegen alkalischen Angriff besitzen sollen. Das beschriebene Material soll einen minimalen Tonerdegehalt von 60 Gew.-% aufweisen. In dieser Druckschrift wird dargelegt, daß eine der Lösungen zur Verbesserung der Alkalibeständigkeit die Verringerung des Tonerdegehalts von einem Minimum von 60 Gew.-% auf 50 Gew.-% gewesen sei. Diesen 50 Gew.-% Al_2O_3 wären 50 Gew.-% SiO_2 zugesetzt worden. Dies geht jedoch in erheblichem Maße zu Lasten der feuerfesten Eigenschaften des Steins, so daß insgesamt zwar eine verbesserte Alkalibeständigkeit, jedoch eine unbefriedigende Feuerfestigkeit erreicht werden. Um die Alkalibeständigkeit zu steigern, wurden tonerdereiche Steine mit 60 Gew.-% Tonerde mit Zirkon, phosphoriger Säure, Titandioxid und Borsäure versetzt. Außerdem wurden Versuche mit einer relativ kleinen Menge Siliziumcarbid durchgeführt. In dieser Druckschrift wird dargelegt, daß der Zusatz von Zirkon, Titandioxid und Borsäure nur eine geringe Verbesserung der Alkaliwiderstandsfähigkeit erzeu-

ge, während der Zusatz von phosphoriger Säure (Phosphatbindung) eine Verbesserung der Widerstandsfähigkeit erbrachte, jedoch keine besonders starke. Demgegenüber hätte der Zusatz von Siliziumcarbid eine deutliche Verbesserung der Alkaliwiderstandsfähigkeit der Mischung bewirkt. Hierbei wird dargelegt, daß bereits ein Zusatz von 10 Gew.-% Siliziumcarbid eine beachtliche Verbesserung bewirkt. Es wird jedoch darauf hingewiesen, daß das Siliziumcarbid im Feinanteil oder der Matrix der Mischung ($< 0,2$ mm) zugesetzt werden muß. Ferner ergibt sich aus der Tabelle 2 dieser Druckschrift, daß die Phosphatbindung in Verbindung mit dem Zusatz von SiC einen negativen Einfluß auf die Alkalibeständigkeit hat.

Aus der US 5 382 555 ist ein feuerfester Formkörper mit einem Gehalt von zumindestens 50 M-% Al_2O_3 bekannt, wobei Metallcarbid-Teilchen in einer Menge von 3 bis 25 M-% anwesend sein sollen. Gegenstand dieser Druckschrift ist auch die Verbesserung eines hochtonerdehaltigen Formkörpers bezüglich seiner Resistenz gegen geschmolzene Schlacken, wobei dieser Stein im wesentlichen frei von sog. "Schwarzen Kernen" sein soll. Diese "Schwarzen Kerne" sind das Ergebnis einer unvollständigen Oxidation von Kohlenstoff im Formkörper bzw. im Rohmaterial. Diese "Schwarzen Kerne" haben nicht nur ästhetische Nachteile, sondern besitzen Eigenschaften, welche unerwünscht sind, insbesondere eine verminderte Temperaturwechselbeständigkeit sowie die Neigung zu Abplatzungen im Einsatz. Dies wird auf Gefügeinhomogenitäten zurückgeführt. Diese Druckschrift schlägt vor, eine Mischung derart herzustellen, daß das gebrannte Produkt einen feuerfesten, tongebundenen hochaluminiumhaltigen Grundversatz aufweist, wobei der Tonerdegehalt zumindestens 50 % betragen soll, wobei zudem metallisches Carbid, insbesondere Siliziumcarbid in Zusätzen von 3 % bis 25 % zugesetzt ist, wobei jedoch auf keinen Fall mehr als 1,5 % Metallcarbid < -325 mesh ($45 \mu\text{m}$) zugesetzt werden dürfen.

Somit legen der Stand der Technik und das bisherige fachmännische Wissen fest, daß SiC gemeinsam mit einer Phosphatbindung

nicht eingesetzt werden darf und daß zudem nur ein extrem geringer Anteil von feinem SiC zu feuerfesten Formkörpern zugesetzt werden darf, da ansonsten "Schwarze Kerne" mit negativen Folgen entstehen.

Trotz der umfangreichen angegebenen Literatur, die feuerfeste Formkörper beschreibt, welche SiC-haltig sind, spielen derartige Formkörper auf dem Markt überhaupt keine Rolle, da ihre Eigenschaften nicht zu beherrschen sind. Zwar werden unter der Marke Carsial SiC-haltige Formkörper vertrieben, diese haben jedoch sehr hohe SiC-Gehalte im Bereich von 43 bis 90 %.

Aufgabe der Erfindung ist es, einen Versatz und einen feuerfesten Formkörper hieraus zu schaffen, welcher eine verbesserte Alkalibeständigkeit besitzt.

Die Aufgabe wird mit einem Versatz mit den Merkmalen des Anspruch 1 gelöst, vorteilhafte Weiterbildungen sind in Unteransprüchen gekennzeichnet.

Es ist ferner eine Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung des Versatzes und Formkörpers zu schaffen. Die Aufgabe wird mit den Merkmalen des Anspruch 8 gelöst, vorteilhafte Weiterbildungen sind in den hiervon abhängigen Unteransprüchen gekennzeichnet.

Die Erfindung wird beispielhaft anhand einer Zeichnung erläutert. Es zeigen dabei:

Fig. 1 die Kornverteilung und die Summenkurve der Kornverteilung des erfindungsgemäß verwendeten SiC,

Fig. 2 einen erfindungsgemäßen Formkörper mit eingeschnittenem Tiegel im Querschnitt nach dem Alkaliangriff durch K_2O ,

Fig. 3 einen Vergleichsformkörper ohne SiC nach dem Alkaliangriff, welcher durch Alkaliangriff vollständig zerstört wurde.

Erfindungsgemäß wurde herausgefunden, daß überraschenderweise bei einem Versatz bzw. Formkörper hieraus, der 40 % bis 60 % Al_2O_3 und 3 % bis 15 % feinteiliges SiC enthält, eine dramatische Verbesserung der Alkalibeständigkeit erzielt werden kann, wenn eine Phosphatbindung verwendet wird. Dies ist umso überraschender, da bislang davon ausgegangen wurde, daß der Zusatz von feinteiligem SiC einerseits und die Phosphatbindung, z.B. durch Phosphorsäure oder Monoaluminiumphosphat, in Verbindung mit SiC andererseits starke Nachteile für feuerfeste Formkörper oder Versätze bringen.

Erfindungsgemäß wird entgegen der bisherigen fachmännischen Überzeugung mehr als 1,5 % SiC < 0,045 mm zugefügt, wobei ca. 75 % des zugefügten SiC im Bereich < 0,045 mm liegen. Insgesamt liegen somit zumindestens 2,3 % des SiC bezogen auf die Menge des Gesamtversatzes unter 0,045 mm, bei einer Zusatzmenge von 3 % bezogen auf die Gesamtmasse. In Versuchen konnte festgestellt werden, daß auch bei einem erfindungsgemäß hergestellten feuerfesten Formkörper "Schwarze Kerne" entstehen können. Überraschenderweise wurde jedoch festgestellt, daß durch diese "Schwarzen Kerne" bei dem erfindungsgemäßen Formkörper keine Gefügeinhomogenitäten derart entstehen, daß dieser "Schwarze Kern" eine Schwächung des Gefüges verursachen würde. Worauf dies zurückzuführen ist, ist derzeit nicht ersichtlich.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Beispiels erläutert. Ein tonerdereicher Rohstoff mit 51 Gew.-% Al_2O_3 mit einem Maximal Korn von 4 mm und einer Kornverteilung entsprechend einer typischen Fullerkurve wird mit 5 % eines feuerfesten Bindetons vermischt, wobei 5 % SiC der Korngröße 0 bis 0,9 mm gemischt wird. Diese Mischung wird mit der erforderlichen üblichen Menge an Phosphorsäure als Binderkomponente versetzt. Nachdem bis zur Homogenität gemischt wird, wird die so erhaltene Mischung bzw.

der so erhaltene Versatz mit einem Preßdruck von 90 MPa verpreßt. Anschließend werden die erhaltenen Formkörper bei Temperaturen oberhalb 100 °C, insbesondere 120 °C, getrocknet und nach erfolgter Trocknung bei einer Sintertemperatur von ca. 1260 °C gebrannt. Zum Vergleich wird ein Stein auf gleiche Weise hergestellt, wobei an Stelle des Siliziumcarbids der tonerdereiche, feuerfeste Rohstoff bzw. die feuerfeste Hauptkomponente in der dem SiC entsprechenden Körnung zugesetzt ist. Nach dem Brand zeigen beide Formkörper ein homogenes Aussehen und ein homogenes Gefügebild. Ein "Schwarzer Kern" war bei dem Siliziumcarbidstein nicht vorhanden.

Nach dem Brand wurden aus den beiden Steinen nach DIN 51069 Tiegel geschnitten, die eine Kantenlänge von 70 mm und eine Innenbohrung von 40 mm Durchmesser aufwiesen. In diese Tiegel wurden, um einen Alkaliangriff zu simulieren, 70 g Kaliumcarbonat gefüllt. Die Tiegel wurden anschließend mit einem Deckel aus dem gleichen Material verschlossen und für fünf Stunden in einem Ofen bei einer Temperatur von 1100 °C behandelt.

Das Ergebnis nach dem Brand ist, daß der SiC-freie Formkörper (Fig. 3) durch den Alkaliangriff stark zerstört worden ist und große Risse aufweist. Das Gefüge weist deutliche Infiltration auf.

Im Gegensatz hierzu zeigt der Stein mit fünf Prozent feinteiligem SiC und einer Phosphatbindung (Fig. 2) keine Beeinflussung des Gefüges durch den Alkaliangriff auf. Der Formkörper ist rißfrei. Die Alkalibeständigkeit des erfindungsgemäßen Formkörpers ist dabei überraschenderweise so hoch, daß Kaliumcarbonat aus dem Tiegel übergekocht ist, da es in das Steingefüge nicht eindringen konnte.

Der Mechanismus, der zu der beobachteten dramatischen Erhöhung der Alkalibeständigkeit führt, ist bisher nicht bestimmt.

Bei dem erfindungsgemäßen Formkörper ist von Vorteil, daß er eine extrem hohe Alkalibeständigkeit aufweist, so daß er überall dort eingesetzt werden kann, wo hohe Alkalikonzentrationen im Hochtemperaturprozeß auftreten. Dies sind beispielsweise Vorwärm-, Sicherheits- und Übergangszonen von Drehrohröfen der Stein- und Erdenindustrie sowie auch Sinterzonen derartiger Öfen bei gemäßigter Temperaturbeanspruchung.

A n s p r ü c h e

1. Versatz, insbesondere zur Herstellung eines feuerfesten Formkörpers, aufweisend
 - a) eine feuerfeste, Al_2O_3 enthaltende metalloxidische Hauptkomponente, welche 40 bis 60 Gew.-% Al_2O_3 enthält,
 - b) eine Phosphatbindung, insbesondere durch Phosphorsäure oder Monoaluminiumphosphat, und
 - c) feinteiliges SiC mit einer Korngröße $< 0,2$ mm, wobei 3 bis 15 Gew.-% feinteiliges SiC im Versatz enthalten sind, wobei die Kornverteilung des SiC derart gewählt ist, daß mehr als 2,0 % SiC bezogen auf die Versatzgesamtmenge $< 0,045$ mm sind.
2. Versatz nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß
80 bis 97 Gew.-% der feuerfesten metalloxidischen Hauptkomponente enthalten sind.
3. Versatz nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß
der SiC-Anteil zwischen 3 und 8 Gew.-% liegt.
4. Versatz nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Siliziumcarbid ein erschmolzenes Siliziumcarbid ist.
5. Versatz nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß
das Siliziumcarbid ein Siliziumcarbidregenerat ist.
6. Versatz nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß
die feuerfeste, Al_2O_3 enthaltende metalloxidische Hauptkomponente natürliche Rohstoffe aus der Sillimanit-Gruppe

und/oder Bauxit und/oder feuerfesten Ton und/oder synthetische Rohstoffe wie Sintermullit, Schmelzmullit, kalzinierte Tonerde, Sinterkorund und/oder Schmelzkorund aufweist.

7. Versatz nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß
die feuerfeste Hauptkomponente bis 15 % feuerfesten Ton enthält.
8. Verfahren zum Herstellen eines Versatzes nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, daß
eine feuerfeste, Al_2O_3 enthaltende metalloxidische Hauptkomponente, welche 40 bis 60 Gew.-% Al_2O_3 enthält sowie feinteiliges SiC mit einer Korngröße $< 0,2$ mm sowie als Binderkomponente Phosphorsäure bzw. Monoaluminiumphosphat miteinander gemischt werden, wobei das SiC in einer Feinheit und Menge derart zugegeben wird, daß mehr als 2,0 M-% bezogen auf den Gesamtversatz des SiC < 45 μm sind.
9. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet, daß
80 bis 97 Gew.-% der Hauptkomponente zugemischt werden.
10. Verfahren nach Anspruch 8 und/oder 9,
dadurch gekennzeichnet, daß
zwischen 3 und 8 Gew.-% SiC zugemischt werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10,
dadurch gekennzeichnet, daß
bis zu 15 % der Hauptkomponente durch feuerfesten Ton ersetzt werden.

12. Versatz nach einem der Ansprüche 8 bis 11,
dadurch gekennzeichnet, daß
als Siliziumcarbid ein erschmolzenes Siliziumcarbid verwendet wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12,
dadurch gekennzeichnet, daß
als Siliziumcarbid ein Siliziumcarbidregenerat verwendet wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 13,
dadurch gekennzeichnet, daß
als feuerfeste, Al_2O_3 enthaltende metalloxidische Hauptkomponente natürliche Rohstoffe, wie Rohstoffe aus der Sillimanit-Gruppe, Bauxit oder feuerfester Ton und/oder synthetische Rohstoffe wie Sintermullit, Schmelzmullit, kalzierte Tonerde, Sinterkorund oder Schmelzkorund verwendet werden.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 14,
dadurch gekennzeichnet, daß
die feuerfeste, Al_2O_3 enthaltende Hauptkomponente mit einem Maximalkorn von 4 mm und einer Kornverteilung entsprechend einer typischen Fullerkurve verwendet wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 15,
dadurch gekennzeichnet, daß
der Versatz mit einem Preßdruck von 60 bis 110 MPa zu Formkörpern verpreßt wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 16,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Formkörper bei Temperaturen oberhalb 100 °C, insbesondere 120 °C, getrocknet werden.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 17,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Formkörper nach der Trocknung bei einer Sintertempera-
tur von ca. 1100 bis 1400 °C gebrannt werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Erfindung betrifft einen Versatz, insbesondere zur Herstellung von feuerfesten Formkörpern, welcher eine feuerfeste, metalloxidische Hauptkomponente mit 40 bis 60 Gew.-% Al_2O_3 , eine Phosphatbindung sowie feinteiliges SiC mit einer Korngröße $< 0,2$ mm aufweist sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung.

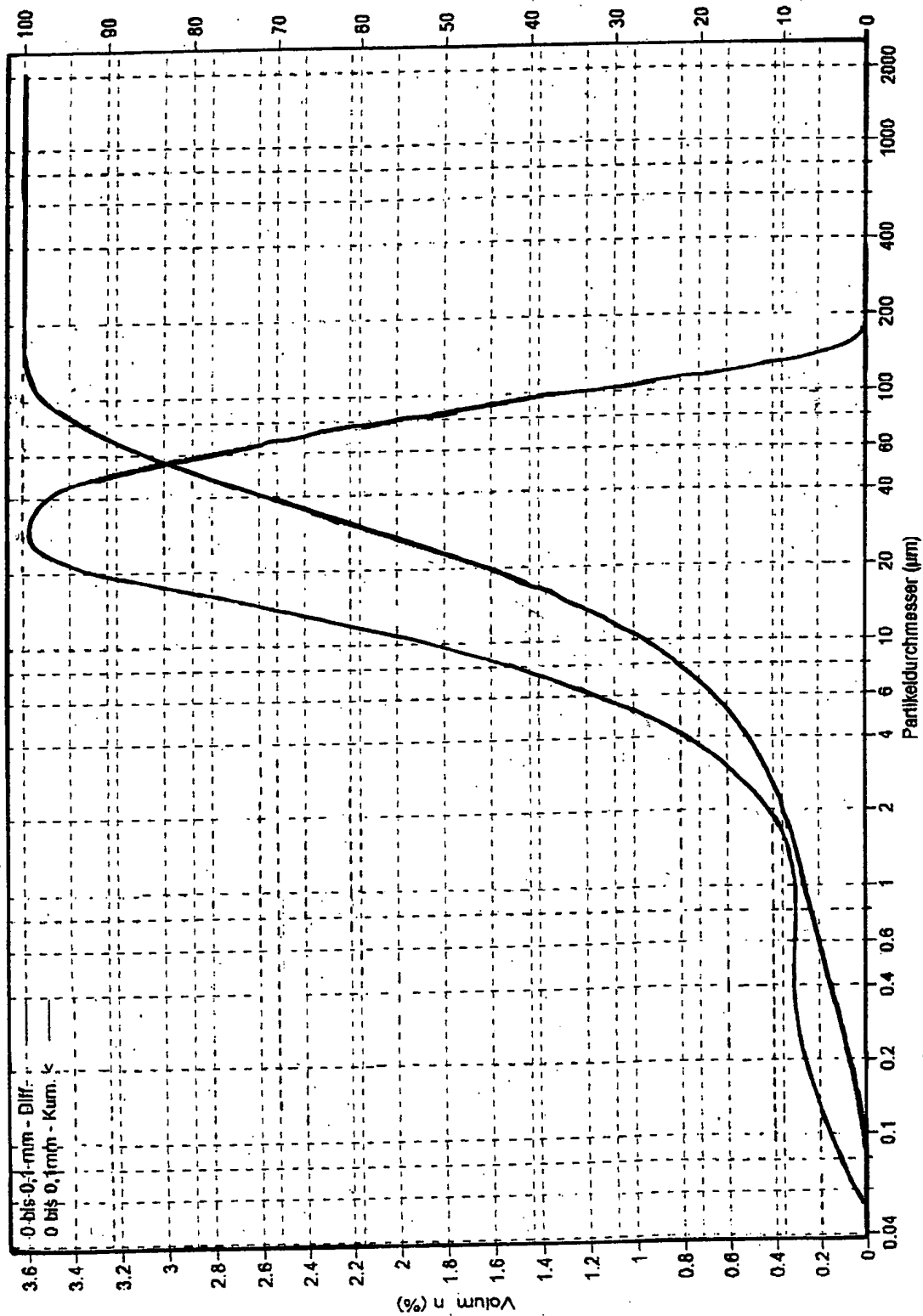


Fig. 1

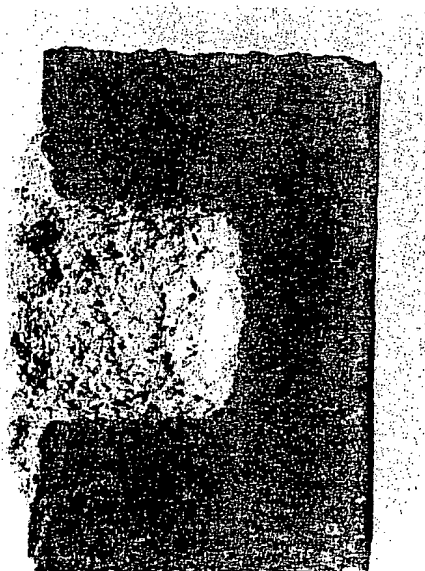


Fig. 2

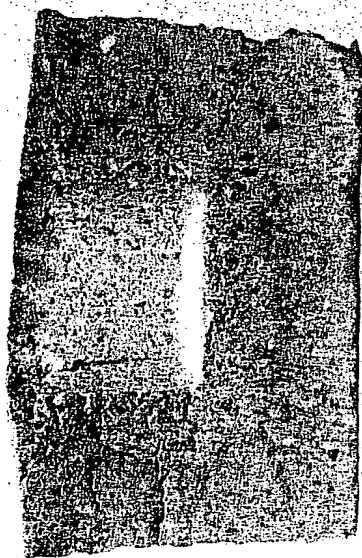


Fig. 3